

PHOTOCATALYST WITH TITANIUM DIOXIDE AS BASE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP9267037

Publication date: 1997-10-14

Inventor(s): MORIMITSU KOICHI; KURIHARA TOKUMITSU; SAITO TATSUO; BUSAKA HIDEKI

Applicant(s): TITAN KOGYO KK

Requested Patent: JP9267037

Application Number: JP19960106132 19960401

Priority Number(s):

IPC Classification: B01J21/06; B01J35/02; B01J35/10

EC Classification:

Equivalents: JP3388993B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst being a titanium dioxide forming solid soln. with Nb (V).

SOLUTION: The titanium dioxide containing 0.1-5.0wt.% Nb₂O₅ and having 50-350m²/g specific surface area or the titanium dioxide containing 0.1-5.0wt.% Nb₂O₅ and having a crystalline diameter within a range of 80-250&angst exhibit an excellent photocatalytic activity. The photocatalyst is obtained by adding a Nb(V) compd. to titaniyl sulfate or metatitanic acid and heating at <=700 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-267037

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

| | | | | |
|---------------------------|-------|--------|--------------|---------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| B 01 J 21/06 | | | B 01 J 21/06 | M |
| 35/02 | | | 35/02 | J |
| 35/10 | 3 0 1 | | 35/10 | 3 0 1 J |

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全5頁)

(21) 出願番号 特願平8-106132

(22) 出願日 平成8年(1996)4月1日

(71) 出願人 000109255

チタン工業株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の25

(72) 発明者 森光 廣一

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ
ン工業株式会社内

(72) 発明者 栗原 得光

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ
ン工業株式会社内

(72) 発明者 斎藤 辰夫

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ
ン工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 千田 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタンを基体とする光触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Nb (V) を固溶する二酸化チタンである光
触媒の提供。

【解決手段】 Nb₂O₅を0.1~5.0 wt%含有
し、比表面積が50から350 m²/g である二酸化チ
タン、またはNb₂O₅を0.1~5.0 wt%含有し、
結晶子径が80から250 オングストロームの範囲にあ
る二酸化チタンは優れた光触媒活性を示す。かかる光触
媒は硫酸チタニル又はメタチタン酸に、Nb (V) 化合
物を添加して、700°C以下で加熱することで得られ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 NbをNb₂O₅換算で二酸化チタン重量の0.1～5wt%含有し、比表面積が50～350m²/gの範囲にある、二酸化チタンを基体とする光触媒。

【請求項2】 NbをNb₂O₅換算で二酸化チタン重量の0.1～5wt%含有し、結晶子径が80～250オングストロームの範囲にある、二酸化チタンを基体とする光触媒。

【請求項3】 NbをNb₂O₅換算で二酸化チタン重量の0.1～5wt%含有し、比表面積が50～350m²/gの範囲にあり、結晶子径が80～250オングストロームの範囲にある、二酸化チタンを基体とする光触媒。

【請求項4】 Nb(V)が二酸化チタンに固溶している請求項1から3のいずれか1項記載の光触媒。

【請求項5】 Nb(V)化合物を添加した硫酸チタニル溶液を加水分解してメタチタン酸を生成し、ろ過、洗净後、100～700℃で加熱することを特徴とする請求項1から4のいずれか1項記載の光触媒の製造方法。

【請求項6】 メタチタン酸スラリーにNb(V)化合物を添加し、アルカリで中和してNb(V)をメタチタン酸に沈着させ、ろ過、洗净後、100～700℃で加熱することを特徴とする請求項1から4のいずれか1項記載の光触媒の製造方法。

【請求項7】 メタチタン酸のミセル径が10～80nmの範囲にある請求項5または6に記載の光触媒の製造方法。

【請求項8】 脱臭剤である、請求項1から4のいずれか1項記載の光触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光を照射することにより各種有機物質及び無機物質の分解除去、殺菌などを行うことができ、例えばアセトアルデヒドやメルカプタン、タバコやトイレなどの悪臭ガスの分解除去、NO_xの酸化分解除去、菌類や藻類の殺菌、除去などの目的で好適に使用できる新規な光触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光触媒用二酸化チタンでは紫外線を照射すると、光励起により価電子帯から伝導帯に電子が移行し、生成した電子と正孔が表面に移動して、正孔は表面物質の酸化に、電子は還元に働いて各種化合物の分解や、殺菌効果を示す。二酸化チタンの光触媒活性を向上させる方法として、PtやRu、Agなどの金属及びWO₃やMoO₃、V₂O₅などの金属酸化物を担持することが知られている。しかし上記金属及び金属酸化物の使用は、光触媒活性を向上させる長所はあるものの高価であり、更に担持方法が複雑になる等の欠点がある。また、

J Solid State Chem, 115, 187 (1995) には、TiO₂にNb₂O₅を添加して光触媒活性を向上させたとの報告があるが、Nb₂O₅は焼成済みTiO₂に表面コーティングしたものであり、光触媒活性の向上は表面酸性度を強めたことによるのみで、実用には未だ不十分である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の問題を解決することを目的とし、PtやRu、Agなどの金属及びWO₃やMoO₃、V₂O₅などの金属酸化物を担持した二酸化チタンである光触媒と比較して同等の活性を有し、人体に対して安全で環境汚染もなく、かつ安価に製造できる光触媒を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】 本発明者らは、これらの要求を満たすために、二酸化チタンの持つn型半導体性を本質的に向上させるべく鋭意検討を行った結果、従来は不純物であり含まれない方が好ましいと考えられていたNbを、通常含まれている量よりも多い重量範囲で所定量含み、かつ原料メタチタン酸のミセル径やメタチタン酸スラリーの加熱条件を調節して得られる二酸化チタンの比表面積及び/または結晶子径を所定範囲にすることにより、重金属担持品と同等以上の優れた光触媒活性を示し、安価で汚染の心配がなく、永続的に使用できる光触媒が得られることを見い出して本発明を完成した。

【0005】 すなわち、本発明は、NbをNb₂O₅換算で二酸化チタン重量の0.1～5wt%含有し、比表面積が50～350m²/gの範囲にある、二酸化チタンを基体とする光触媒を提供する。さらに、本発明は、NbをNb₂O₅換算で二酸化チタン重量の0.1～5wt%含有し、結晶子径が80～250オングストロームの範囲にある、二酸化チタンを基体とする光触媒を提供する。

【0006】 本発明は好ましくは、NbをNb₂O₅換算で二酸化チタン重量の0.1～5wt%含有し、比表面積が50～350m²/gの範囲にあり、結晶子径が80～250オングストロームの範囲にある、二酸化チタンを基体とする光触媒を提供する。本発明において、Nb(V)は二酸化チタンに固溶しており、光触媒活性の向上に寄与している。比表面積及び結晶子径は、原料メタチタン酸のミセル径及びろ過、洗净後の加熱温度によって決まるものであり、加熱温度が高くなるほど結晶が成長し、焼結が進行するため比表面積は小さくなり結晶子径は大きくなる。

【0007】 Nb₂O₅の含有量は二酸化チタンに対して、0.1～5wt%であり、好ましくは0.8～5.0wt%、最も好ましくは0.8～2.0wt%、である。0.1wt%より少ないと活性向上効果が少なく、5wt%より多くても活性向上効果は望めない。

い。比表面積は $50 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、好みしくは $70 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。特に NO_x 分解用光触媒として用いる場合には、比表面積は $150 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好みしい。 NO_x 分解用光触媒の場合には吸着性が重要で、比表面積が小さいと酸化生成物である NO_2 が硝酸に酸化される前に気相に放出されることがあるからである。比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合は活性が不十分であり、 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合は不定形となり、 $\text{Nb}(\text{V})$ の二酸化チタンへの固溶が不十分であるのと同時に、ラジカルとなって光触媒酸化反応を仲介する表面水酸基の量が適切とならないため、高比表面積であるにもかかわらず触媒活性は低くなる。

【0008】結晶子径は、 $80 \sim 250$ オングストロームの範囲である。好みしくは $90 \sim 200$ オングストロームの範囲である。 80 オングストロームより小さい場合は、上記の比表面積が $350 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい不定形のものであり、同様の理由で触媒活性は低いので好みしくない。また、 250 オングストロームより大きい場合は、比表面積が上記の $50 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さくなり、活性が低下するので好みしくない。本発明の光触媒の基体である二酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型のどちらも使用できるが、アナターゼ型の方が好みしい。

【0009】本発明でいう光触媒とは、紫外線などの光を照射することにより触媒活性を示す物質をいう。具体的には、光を照射することにより各種有機物質及び無機物質の分解除去、殺菌などを行うことができ、例えばアセトアルデヒドやメルカプタン、タバコやトイレなどの悪臭ガスの分解除去、 NO_x の酸化分解除去、菌類や藻類の殺菌、除去などの目的で好適に使用できる。本発明の光触媒は W 、 Mo 、 V 、 Sb 等の半導体性を向上させる元素を含有することもできる。また本発明の光触媒は、銀、銅、亜鉛等の抗菌物質や他の機能性物質と併用することもできる。

【0010】本発明の光触媒は、代表的には、 $\text{Nb}(\text{V})$ 化合物を添加した硫酸チタニル溶液を加水分解してメタチタン酸を生成し、ろ過、洗净後、 $100 \sim 70$ $^{\circ}\text{C}$ で加熱する方法、または、メタチタン酸スラリーに $\text{Nb}(\text{V})$ 化合物を添加し、アルカリで中和して $\text{Nb}(\text{V})$ をメタチタン酸に沈着させ、ろ過、洗净後、 $100 \sim 700$ $^{\circ}\text{C}$ で加熱する方法により製造される。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、水酸化カリウムなどが使用され、好みしくは水酸化ナトリウムが使用される。

【0011】硫酸チタニルの加水分解を行う場合、硫酸チタニルの濃度は TiO_2 に換算して $200 \sim 300 \text{ g}/\text{l}$ に調整し、これに $\text{Nb}(\text{V})$ 化合物を添加する。好みしい $\text{Nb}(\text{V})$ 化合物は5塩化ニオブである。次に所定量のシードを添加して、反応温度 $105 \sim 110$ $^{\circ}\text{C}$ 、

反応時間 $4 \sim 8$ 時間の条件で加水分解反応を行い、メタチタン酸を生成する。特に NO_x 分解用として用いる場合、酸化チタン表面に吸着した SO_2 は NO_x の吸着を妨害して触媒活性を低下させると推定されるので、アルカリで $\text{pH} = 9 \sim 10$ を保持する方法で、メタチタン酸を脱硫させる。水酸化チタンのミセル径は $10 \sim 80 \text{ nm}$ であり、好みしくは $20 \sim 70 \text{ nm}$ である。 10 nm より小さいと粒子間の凝集力が極めて強くなり、粉碎、分散などの後処理が困難となるため好みしくない。また、 80 nm よりも大きいと加熱後の比表面積が小さくなり、得られる光触媒の活性が低下するので好みしくない。加水分解反応後のスラリーをろ過した後の洗净水は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等の光触媒活性を低下させる不純物の含有量をできるだけ低減させる必要から純水を使用するのが好みしい。加熱温度は、 $100 \sim 700$ $^{\circ}\text{C}$ であることが好みしい。加熱温度が 700 $^{\circ}\text{C}$ より高い場合は、結晶の成長が進みすぎて比表面積が小さくなるため、得られる光触媒の活性が低下するので好みしくない。また加熱処理温度が 100 $^{\circ}\text{C}$ より低い場合は、二酸化チタンは不定形に近く、 $\text{Nb}(\text{V})$ の固溶が不充分であると同時に表面水酸基量が適切でないため、光触媒活性が低くなるので好みしくない。

【0012】以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、これらの実施例はあくまでも例示にすぎず、本発明の範囲をなんら制限するものではない。

実施例1

硫酸チタニル水溶液に 5 塩化ニオブを TiO_2 基準で Nb_2O_5 として 1.0 wt\% 添加し、Mecklenburg法にて加水分解反応を行い、メタチタン酸を生成した。生成したメタチタン酸のミセル径は透過式電子顕微鏡による観察で 30 nm であった。これを洗净、脱硫した後苛性ソーダを添加して中和し、ろ過洗净して TiO_2 に対する SO_2 含有量を 0.5 wt\% 以下とする。これを乾燥後、 400 $^{\circ}\text{C}$ に設定した炉内で 30 分間加熱し、アナターゼ型二酸化チタンを基体とする光触媒を得た。比表面積を島津製作所製フローソーブにより、X線結晶子径を理学電気製ローターフレックスにより、 Nb 量を理学電気製サイマルティックスによる蛍光X線定量分析によりそれぞれ測定した。またLECO社製炭素硫黄分析装置により SO_2 量を測定した。結果を表1に示す。

【0013】この酸化チタン粉末を超音波分散機を用いて水スラリー化し、 Al 基板上に塗布して粉体膜を形成した。これを内容積 125 ml のガラス製バイアル瓶に入れ、ゴム栓をして、アセトアルデヒドガスを瓶内の濃度が 1000 ppm になる量注入した。瓶の外からブラックライト紫外線を 1.0 mW/cm^2 で照射して、紫外線照射時間によるアセトアルデヒドガス濃度の変化を、ヤナコ製ガスクロマトグラフG-3800(FID検出器)で測定したところ、 15 分で 640 ppm 、 30 分で 380 ppm 、 45 分で 220 ppm 、 60 分で

90 ppm になった。又、アセトアルデヒドに不純物として混在していた酢酸も除去された。アセトアルデヒド濃度の変化を分解率として表1に示す。

【0014】次にA1基板上に形成した粉体膜に、オクチルアルコールをスプレーで0.2 mg/cm²なる量塗布した。塗布面積は160 cm²で全塗布オクチルアルコール量は32 mgである。この油を塗布した粉体膜に雰囲気温度20°C、相対湿度50%でブラックライト紫外線を6.0 mW/cm²で照射した。紫外線照射30分で9.3 mg、1時間で17.9 mg、2時間で29.4 mg、4時間で31.0 mgの重量減少が認められた。その重量減少量がオクチルアルコール分解量に相当するとしてオクチルアルコール分解率を求めた。結果を表1に示す。

【0015】実施例2

実施例1において、メタチタン酸を100°Cで乾燥した他は同一条件で二酸化チタンを基体とする光触媒を得た。Nb含有量、比表面積、X線結晶子径、並びにその紫外線照射によるアセトアルデヒド分解率及びオクチルアルコール分解率を表1に示す。

【0016】実施例3

メタチタン酸洗浄終了スラリーを塩酸でpH=2.0に調整し、5塩化ニオブ水溶液をTiO₂に対してNb₂O₅として1.0 wt%添加し、これに苛性ソーダを添加して中和し、ろ過洗浄した。乾燥後、400°Cにて30分間加熱し、アナターゼ型二酸化チタンを基体とする光触媒を得た。Nb含有量、比表面積、X線結晶子径、並びにその紫外線照射によるアセトアルデヒド分解率及び

オクチルアルコール分解率を表1に示す。

【0017】比較例1

実施例1において、Nb(V)を添加していない硫酸チタニル水溶液を用いて加水分解し、メタチタン酸を生成した。これを脱硫、洗浄、乾燥後400°Cにて加熱し、アナターゼ型二酸化チタンを基体とする光触媒を得た。Nb含有量、比表面積、X線結晶子径、並びにその紫外線照射によるアセトアルデヒド分解率及びオクチルアルコール分解率を表1に示す。Nb₂O₅含有量は0.02 wt%であり、実施例1のNb₂O₅を0.88 wt%含有するものと比較して分解能が低いものであった。

【0018】比較例2

実施例1において、メタチタン酸を800°Cで加熱した他は同一条件で二酸化チタンを基体とする光触媒を得た。Nb含有量、比表面積、X線結晶子径、並びにその紫外線照射によるアセトアルデヒド分解率及びオクチルアルコール分解率を表1に示す。

【0019】比較例3

実施例1において、Mecklenburg法加水分解反応のシード添加率を1/10に低減した条件でメタチタン酸を生成した。生成したメタチタン酸のミセル径は透過式電子顕微鏡による観察で110 nmであった。これを脱硫、洗浄、乾燥後400°Cにて加熱して二酸化チタンを得た。Nb含有量、比表面積、X線結晶子径、並びにその紫外線照射によるアセトアルデヒド分解率及びオクチルアルコール分解率を表1に示す。

【0020】

【表1】

表 1

| No. | 試験条件 | メタチタン酸 | 加熱温度 | No.0 m | 比較面積 m ² /g | 結晶子径 A | アセトアルデヒド分解率 | | | | オクチルアルコール分解率 | | | |
|------|--------|--------|------|-----------|---------------------------|-----------|-------------|----------|----------|----------|--------------|----------|----------|----------|
| | | | | | | | 15分 % | 30分 % | 45分 % | 60分 % | 30分 % | 1時間 % | 2時間 % | 4時間 % |
| 実施例1 | 直離チタニル | 90 | 400 | 0.88 | 115 | 161 | 35 | 62 | 73 | 91 | 29 | 56 | 92 | 97 |
| | † | 30 | 100 | 0.88 | 335 | 98 | 30 | 51 | 68 | 84 | 22 | 41 | 65 | 92 |
| | メタチタン酸 | 90 | 400 | 0.86 | 119 | 158 | 39 | 62 | 73 | 92 | 25 | 46 | 83 | 96 |
| 比較例1 | 直離チタニル | 40 | 400 | 0.02 | 110 | 165 | 27 | 49 | 65 | 79 | 16 | 24 | 37 | 58 |
| | † | 30 | 800 | 0.88 | 12 | 473 | 9 | 17 | 21 | 26 | 8 | 14 | 18 | 23 |
| | † | 110 | 400 | 0.82 | 49 | 252 | 37 | 63 | 73 | 89 | 14 | 27 | 38 | 65 |

フロントページの続き

(72)発明者 部坂 秀樹

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ
ン工業株式会社内